

李晓文,李萍萍,袁俊杰. 基于可见/近红外光谱的鸡腿菇总糖含量测定方法[J]. 江苏农业科学,2013,41(9):279-281.

# 基于可见/近红外光谱的鸡腿菇总糖含量测定方法

李晓文<sup>1</sup>, 李萍萍<sup>1,2</sup>, 袁俊杰<sup>1</sup>

(1. 江苏大学现代农业装备与技术省部共建教育部重点实验室, 江苏镇江 212013; 2. 南京林业大学, 江苏南京 210037)

**摘要:** 基于可见/近红外光谱技术, 研究了一种快速无损测量鸡腿菇鲜样总糖含量的检测方法, 建立了鸡腿菇鲜样总糖含量预测模型。以鸡腿菇为研究对象, 在一个生长周期内共选取 80 个不同成熟度的样品, 其中 60 个作为校正集, 20 个作为预测集, 使用便携式光谱仪采集样品漫反射光谱信息。通过对比发现, 将总糖含量化学实测值与光谱值分析比较发现, 采用归一化 + 二阶微分 + MAF 相结合的预处理方式, 并以 7 个主成分建立的偏最小二乘(PLS)模型效果最佳, 校正集的相关系数为 0.998 9, 内部交叉均方根误差为 0.008 2; 预测集的相关系数为 0.982 3, 预测均方根误差为 0.082 9。结果表明, 利用可见/近红外光谱技术建立的预测模型精度较高, 可以实现鸡腿菇总糖含量的快速准确检测。

**关键词:** 鸡腿菇; 可见-近红外光谱; 偏最小二乘回归; 总糖含量

**中图分类号:** O656 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2013)09-0279-03

鸡腿菇是近年来开发起来的具有商业潜力的珍稀菌种, 因外形像鸡腿, 口味像鸡丝而得名<sup>[1]</sup>。鸡腿菇总糖是鸡腿菇中重要的生物活性成分。研究表明, 鸡腿菇总糖含量与鸡腿菇抗肿瘤、增加免疫力等药用功能有直接关系<sup>[2]</sup>, 对鸡腿菇总糖含量的检测具有重要意义。目前, 鸡腿菇总糖含量检测的常规方法是采用费林试剂法或苯酚-硫酸法等化学方法<sup>[3-4]</sup>, 该方法存在试验周期长、操作繁杂、易污染环境等, 难以实现样品的在线实时检测。

可见/近红外光谱(visible and near-infrared spectroscopy, VIS/NIR)分析技术是一种具有分析速度快、处理样品简

单、分析结果准确客观、无损无污染等特点的快速检测手段。近年来, 在农产品糖分浓度检测中得到了广泛的应用<sup>[5-7]</sup>。但在食用菌总糖检测方面的报道不多。现有的研究多集中于利用光谱图像对不同菌种的子实体进行鉴定<sup>[8-9]</sup>或通过近红外光谱检测菌丝体对菌种进行鉴别<sup>[10]</sup>。常静等使用傅里叶变换光谱仪对灵芝的多糖含量与光谱吸光度的相关性进行分析, 建立了多糖含量的预测模型<sup>[11]</sup>。本研究以鸡腿菇为对象, 对整个生长期内的样品总糖含量进行可见/近红外光谱定量分析, 选取与总糖高相关的特征谱区建立预测模型, 并对预测集进行了预测。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品准备

试验样品为江苏大学农业工程研究院食用菌栽培控制室内栽培的鸡腿菇, 采用袋式栽培, 于 2012 年 6 月 7 日覆土, 6 月 17 日菌丝布满培养床, 6 月 23 日鸡腿菇子实体开始长出, 到 6 月 30 日子实体生长结束, 生长期 8 d。每天选取长势接

收稿日期: 2013-01-10

基金项目: 江苏省博士生创新基金(编号: CX08B\_136Z); 江苏高校优势学科建设工程项目(编号: 苏财教[2011]8号)。

作者简介: 李晓文(1988—), 男, 内蒙古四子王旗人, 硕士研究生, 主要从事农产品品质检测研究。E-mail: vin2010@163.com。

通信作者: 袁俊杰, 助理研究员, 主要从事现代设施农业和作物可视化研究。E-mail: yuanjunjie@ujs.edu.cn。

McAb。采用间接竞争酶联免疫吸附法, 同时利用鲁米诺作为发光底物, 研制出 AMOZ 化学发光试剂盒, 检测范围在 0.05~4.05  $\mu\text{g/L}$ ,  $\text{IC}_{50}$  值达 0.161  $\mu\text{g/L}$ ,  $r = 0.999\ 8$ 。试剂盒对 AOX、AHD、SEM、咪唑唑酮、咪唑它酮、咪唑妥因及咪唑西林的交叉反应率均很低, 对 AMOZ 有很高的检测特异性, 对猪肉、猪肝、鸡肉、鸡肝、鱼肉以及虾肉样品在 0.1、0.5  $\mu\text{g/kg}$  2 个添加水平的平均回收率在 76.9%~92.8%, 检测结果变异系数均不大于 12.8%。结果表明, 化学发光试剂盒检测所需时间少, 仅需少量仪器, 检测结果准确, 适合现场大批量样品的筛选。

## 参考文献:

[1] 耿金培, 曹鹏, 尹大路, 等. 高效液相色谱法同时测定饲料中的咪唑唑酮、咪唑西林、咪唑妥因、咪唑它酮药物残留量[C]//中国畜牧兽医学学会 2009 学术年会论文集: 下册, 2009: 52-56.

[2] 徐一平, 胥传来. 动物源食品中硝基咪唑类物质及其代谢物残留的检测技术研究[J]. 食品科学, 2007, 28(10): 590-593.

[3] 李桂伟, 花丽茹. 食品动物禁用兽药的危害[J]. 黑龙江水产, 2010(3): 32-34.

[4] 王习达, 陈辉, 左健忠, 等. 水产品中硝基咪唑类药物残留的检测与控制[J]. 现代农业科技, 2007(18): 152-153, 155.

[5] 彭涛, 邱月明, 李淑娟, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定动物肌肉中硝基咪唑类抗生素代谢物[J]. 检验检疫科学, 2003, 13(6): 23-25, 28.

[6] 宋珊珊, 张辉, 张海琪, 等. 酶联免疫法快速测定水产品中咪唑唑酮、咪唑它酮代谢物[J]. 浙江农业学报, 2008, 20(4): 296-299.

[7] 李秀婷, 孙宝国, 吕跃钢, 等. 动物源性食品中药物残留的快速检测技术研究进展[J]. 食品科学, 2009, 30(19): 346-350.

[8] 李旭姓, 韩松涛, 杨春玫. 化学发光酶免疫分析法测定血清前列腺特异性抗原的研究[J]. 北华大学学报: 自然科学版, 2008, 9(2): 125-127.

近的 10 株作为样品,采摘后立即装入采样袋中,样品总数共计 80 个,其中 60 个作为校正集,20 个作为预测集。

1.2 光谱数据采集

1.2.1 仪器设备 采用美国 ASD (Analytical Spectral Device) 公司生产的 Field Spec 3 型便携式光谱分析仪。该仪器光谱测量范围为 350 ~ 2500 nm,采样频率为 10 Hz。在 350 ~ 1 000 nm 光谱区,采样间隔为 1.4 nm,分辨率为 3 nm;在 1 000 ~ 2 500 nm 光谱区,采样间隔为 2 nm,分辨率为 10 nm。

1.2.2 光谱反射率的测定 试验在室内自然光条件下进行。将光谱仪探头和人工光源固定在三脚架上,确保探头垂直于被测样品。测试样品放置于黑色背景下,与探头距离为 3 ~ 5 cm,探头视角为 8°,采用漫反射方式测定。测定部位为鸡腿菇菌盖中心和菌柄中心(图 1),采集 1 次后,沿中心轴线顺时针旋转 90°再次测量,每次测量重复 3 次,将所采集到光谱值求平均后作为该样品的光谱值。采集之前先进行配置优化和白板标定。

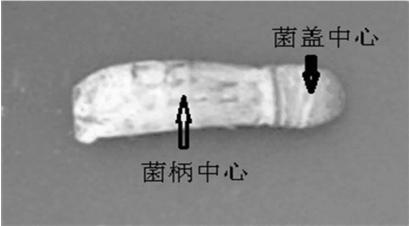


图1 光谱采集部位

1.3 样品总糖含量测定

样品总糖含量测定的方法参照 GB/T 15672—2009《食用菌总糖含量的测定》进行。样品切成小块后于 50 °C 鼓风干燥 6 h 以上,待样品半干后逐步提高温度到 80 °C,烘干至发脆后在干燥器内冷却,立即粉碎,采用苯酚-硫酸法水解,反应产物在 490 nm 处比色,采用外标法定量测出干样总糖含量,根据样品的含水率,折算出鲜样的总糖含量。

2 结果与分析

2.1 特征谱区的确定

样品的原始光谱图像见图 2。由于全波段建模会受到波长间隔内存在的非分析组分信息的干扰,这些不相关的信息会影响校正模型的质量和精度,在建模前需寻找出与分析组分高相关的波段作为特征谱区来建立预测模型。图 3 显示了 350 ~ 2 500 nm 波长范围下光谱反射率与总糖含量的相关系数,根据统计学知识,在 350 ~ 742 nm 和 1 925 ~ 1 937 nm 波段的相关系数达到极显著水平 ( $n = 80, \alpha = 0.01, r$  临界值为 0.283 0)。

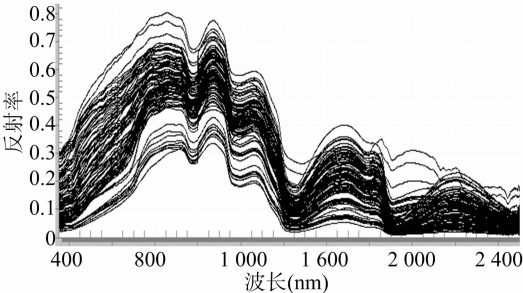


图2 校正集样品的原始光谱图像

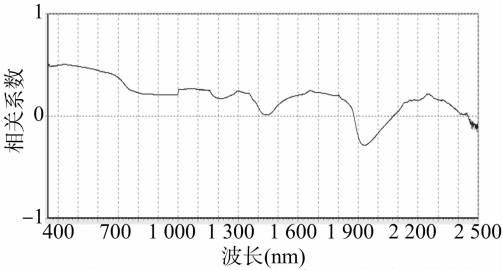


图3 在 350~2 500 nm 波长范围下光谱反射率与总糖含量的相关系数

2.2 光谱数据预处理

对采集到的光谱数据分别进行归一化、正规化、MAF 平滑、SGF 平滑、一阶微分和二阶微分处理,其中“MAF”表示滑动平均滤波,“SGF”表示采用 Savitzky-Golay 滤波器系数的多项式卷积平滑滤波。在不同预处理方式下对特征谱区建立光谱预测模型。

2.3 预测模型的建立

本研究尝试用逐步回归 (SWR)、主成分回归 (PCR)、偏最小二乘回归 (PLSR) 等方法试建模型,以相关系数 ( $r$ )、校正均方根误差 (RMSEC)、预测均方根误差 (RMSEP) 作为检验模型优劣的指标。选取不同波长、不同方法建立模型的精度检验结果见表 1。

以相关系数作为模型精度的检验指标,从表 1 中可知,选取第一特征波段和第二特征波段建立模型精度都优于全波段模型,而第一波段与第二波段相结合的双波段模型精度最高,而在所建立的 3 个模型中,偏最小二乘回归 (PLSR) 模型效果最好,但各模型的相关系数均低于 0.8,精度不是很高。在建模之前需要对原始光谱数据进行预处理分析,修复光谱数据中无相关数据对模型产生的干扰,以改善模型的精度。不同预处理方式下 PLSR 模型的结果见表 2。

表 1 不同波长下选择不同方法建立模型的精度检验

建模波长 (nm)	相关系数( $r$ )		
	逐步回归	主成分回归	偏最小二乘 回归
350 ~ 2 500	0.657 6	0.565 9	0.667 2
350 ~ 742	0.708 2	0.642 5	0.754 0
1 925 ~ 1 937	0.714 0	0.680 2	0.727 6
350 ~ 742、1 925 ~ 1 937	0.725 4	0.679 2	0.785 9

从表 2 中可知,归一化预处理后的模型在校正集和预测集的效果均优于正规化处理,二阶微分处理后的模型在校正集相关系数达到了 0.965 0,而 MAF 和 SGF 处理效果相接近。将不同的预处理方法组合之后,相关系数大幅提高。在归一化+二阶微分+MAF 平滑预处理后,选用 7 个主成分所建立的预测模型检验和预测效果最佳。预测集实测值和预测值的关系(图 4)。建立的模型对预测集预测的平均相对误差为 4.893 5% (表 3),该模型预测精度较高,具有重要的实用价值。

3 结论

以鸡腿菇鲜样为研究对象,选取同一个生长期不同生

表 2 不同预处理方式下 PLRS 模型精度

预处理方式	校正集		预测集		主成分数量
	<i>r</i>	RMSEC	<i>r</i>	RMSEP	
原始	0.785 9	0.105 1	0.589 0	0.176 0	8
归一化	0.823 6	0.096 4	0.740 5	0.158 9	9
正规化	0.727 2	0.116 7	0.620 8	0.170 7	3
一阶微分	0.654 6	0.128 5	0.568 1	0.153 9	1
二阶微分	0.965 0	0.044 6	0.652 2	0.168 8	2
MAF	0.781 2	0.106 1	0.6677	0.155 9	8
SGF	0.784 0	0.105 5	0.652 6	0.163 8	8
归一化 + 二阶微分 + MAF	0.998 9	0.008 2	0.982 3	0.082 9	7
归一化 + 二阶微分 + SGF	0.950 0	0.057 7	0.824 1	0.112 3	2

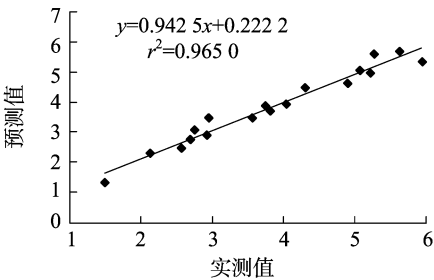


图4 预测集总糖含量实测值与预测值相关性分析

表 3 实测值与预测值结果分析

序号	样品编号	实测值 (%)	预测值 (%)	绝对误差 (%)	相对误差 (%)
1	14	5.639 8	5.701 2	0.061 4	1.088 7
2	15	5.059 2	5.080 4	0.021 2	0.419 0
3	19	2.935 6	2.917 7	-0.017 9	0.609 8
4	22	5.087 0	5.030 2	-0.056 8	1.116 6
5	25	3.813 7	3.712 3	-0.101 4	2.658 8
6	29	5.204 2	4.999 3	-0.204 9	3.937 2
7	36	4.888 6	4.634 2	-0.254 4	5.203 9
8	42	4.053 3	3.947 2	-0.106 1	2.617 6
9	44	2.953 5	3.453 4	0.499 9	16.925 7
10	46	2.685 6	2.749 1	0.063 5	2.364 5
11	48	3.567 0	3.475 7	-0.091 3	2.559 6
12	52	4.305 9	4.464 0	0.158 1	3.671 7
13	54	5.260 5	5.622 0	0.361 5	6.872 0
14	57	2.742 3	3.062 7	0.320 4	11.683 6
15	60	2.131 3	2.289 1	0.157 8	7.403 9
16	65	4.021 2	3.944 2	-0.077 0	1.914 9
17	68	5.952 5	5.365 4	-0.587 1	9.863 1
18	78	2.557 6	2.478 7	-0.078 9	3.084 9
19	86	1.487 5	1.306 6	-0.180 9	12.161 3
20	89	3.754 6	3.818 9	0.064 3	1.712 6
预测结果分析		平均误差	0.173 3	4.893 5	
		最大误差	-0.587 1	16.925 7	
		预测均方差	0.231 9		

含量会出现下降趋势。通过对光谱数据与总糖实测值进行相关性分析,得到了鸡腿菇总糖含量的特征光谱区域,基于特征谱区建立的预测模型精度要远远优于全波段模型。使用不同的光谱数据预处理方式(归一化、正规化、MAF 平滑、SGF 平滑、一阶微分和二阶微分处理)、不同的建模方法(SWR, PCR,PLSR)建立预测模型,结果表明,采用归一化 + 二阶微分 + MAF 相结合的预处理方式,以 7 个主成分建立的偏最小二乘(PLSR)模型效果最佳,校正集的相关系数为 0.998 9,内部交叉均方根误差为 0.008 2;预测集的相关系数为 0.982 3,预测均方根误差为 0.082 9。该模型对实现鸡腿菇总糖含量快速实时检测具有重要意义。

参考文献:

[1]李素春,何生根.一种极具开发价值的珍稀菇——鸡腿菇[J]. 广东农业科学,1999(2):25-26.

[2]余杰,崔鹏举,陈美珍,等. 鸡腿菇多糖的研究进展[J]. 安徽农学通报,2007,13(20):84-86.

[3]赵光华,马红芳,田山林. 费林试剂法测定香菇等食用菌中总糖含量研究[J]. 饲料博览,2010(11):39-41.

[4]左琦,杨海峰,邢增涛. 食用菌总糖含量测定方法的研究[J]. 食用菌学报,2008,15(4):57-61.

[5]Bahareh J S,Saeid M,Ezzedin Mohajeranib,et al. Reflectance Vis/NIR spectroscopy for nondestructive taste characterization of Valencia oranges[J]. Computers and Electronics in Agriculture,2012,85:64-69.

[6]Blanco M,Villarroya I. NIR spectroscopy:a rapid-response analytical tool[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry,2002,21(4):240-250.

[7]Costa G,Bonora E,Fiori G,et al. Innovative non-destructive device for fruit quality assessment[J]. Acta Horticulturae italy,2011(913):575-581.

[8]孙延芳,李子昂,梁宗锁,等. 食用菌多糖及其红外光谱分析[J]. 黑龙江农业科学,2011(10):99-100.

[9]刘刚,刘剑虹,杨爱明,等. 食用菌的傅立叶变换红外光谱鉴别[J]. 光谱学与光谱分析,2004,24(8):941-945.

[10]汪虹,曹晖,崔星明,等. 几种食用菌的傅立叶变换红外光谱鉴别研究[J]. 食用菌学报,2005,12(3):52-55.

[11]常静,唐延林,刘子恒,等. 灵芝多糖含量的红外光谱预测模型研究[J]. 光谱实验室,2010,27(2):677-680.

长阶段的 80 个子实体作为研究样品,采用可见/近红外光谱分析技术,对鲜样内总糖的含量进行检测并建立了光谱预测模型。鸡腿菇子实体在生长周期内随着成熟度的增加,总糖